

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002212439
PUBLICATION DATE : 31-07-02

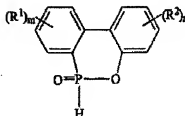
APPLICATION DATE : 17-01-01
APPLICATION NUMBER : 2001008956

APPLICANT : TOYOBO CO LTD;

INVENTOR : TAKEUCHI HIDEO;

INT.CL. : C08L101/00 A61L 9/01 A61L 9/16
B01D 39/14 B03C 3/28 C08K 5/13
C08K 5/16 C08K 5/5313 D01F 1/10

TITLE : ELECTRET MATERIAL



(1)

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electret material having a high trap charge quantity at a high temperature side, excellent in thermostability maintaining stably the charge over a long time and in coloration.

SOLUTION: A thermostable electret material comprises a polymer and 0.01-10 pts.wt. of at least one selected from weather resistance-giving agents of a hindered amine, nitrogen-containing hindered phenol, metal salt of hindered phenol, phenol, hindered phenol or phenolic sulfur per 100 pts.wt. of the polymer, and blends 0.01-10 pts.wt. of an alkyl phosphine oxide represented by general formula (1) (R^1 and R^2 are each an organic group or halogen atom, m and n are each integer of 0-4) per 1 pts.wt. of the weather resistance-giving agent of the hindered amine, nitrogen-containing hindered phenol, metal salt of hindered phenol, phenol, hindered phenol or phenolic sulfur.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212439

(P2002-212439A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	ナート (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	C 0 8 0
A 6 1 L 9/01		A 6 1 L 9/01	H 4 D 0 1 9
	9/16	9/16	K 4 D 0 6 4
B 0 1 D 39/14		B 0 1 D 39/14	D 4 J 0 0 2
			E 4 L 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-8956 (P2001-8956)

(22) 出願日 平成13年1月17日 (2001.1.17)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 林 敏昭

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 徳田 省二

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 竹内 秀夫

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内

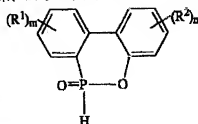
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトレット材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高温サイドにおいて高いトラップ電荷量を有し、長時間にわたり電荷を安定に保持する耐熱性、着色性に優れたエレクトレット材料を提供する。

【解決手段】 高分子重合体、前記高分子重合体100重量部あたり0.01~10重量部のヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤1重量部あたり0.01~10重量部の下記一般式(1)であらわされるアルキルホスフィン酸化合物とを配合した耐熱性エレクトレット材料。



(1)

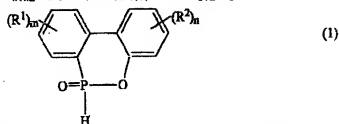
(式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は 0~4 の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項１】高分子重合体において、前記高分子重合体１００重量部あたり０．０１～１０重量部のヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤から選ばれた少なくとも１種配合し、かつ前記ヒンダードアミン系、

含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤１重量部あたり０．０１～１０重量部の下記一般式（１）であらわされるアルキルホスフィン酸化合物とを配合してなることを特徴とする耐熱性エレクトレット材料。

【化１】



（式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は 0～4 の整数を示し、 m または n が 2～4 の整数の場合に R^1 及び R^2 はそれぞれ同一またはことなってもよい。）

【請求項２】１００℃以上における熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が、 2.0×10^{-10} クーロン/cm² 以上である請求項１に記載の耐熱性エレクトレット材料。

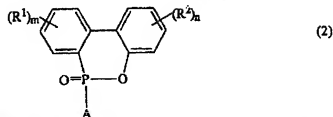
【請求項３】高分子重合体の体積抵抗率が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$

以上からなる請求項１乃至２のいずれかに記載の耐熱性エレクトレット材料。

【請求項４】請求項１乃至３のいずれかに記載の耐熱性エレクトレット材料からなる絶縁性、帯電性に優れた除塵フィルター。

【請求項５】請求項１に記載のアルキルホスフィン酸化合物が、一般式（２）で表されることを特徴とする耐熱性エレクトレット材料。

【化２】



（式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は 0～4 の整数を示し、 m または n が 2～4 の整数の場合に R^1 及び R^2 はそれぞれ同一又は異なってもよい。また、 A は R^1 及び R^2 と同一又は異なる有機基を示す。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱安定性、永久帯電性の優れたエレクトレット材料に関するものである。特に、タバコ煙の除去を目的とする機器、室内空気清浄機のフィルター、作業用防塵マスクなどの利用に適するものである。

【０００２】

【従来の技術】高分子重合体に配合物を添加してエレクトレット化効果を付与する方法として、たとえば、特開昭 60-196922 号には、絶縁高分子重合体に配合物として脂肪酸金属塩を配合しコロナ放電処理する方法が記載されている。また、特公平 4-42812 号には、ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系あるいは、フェノール

系の安定剤から選ばれた少なくとも１種を配合して耐熱性を向上させたものが記載されている。

【０００３】しかし、これらの配合剤では、耐熱性の向上は見られるが、半永久的持続性はなく、必ずしも十分満足できるものではなかった。

【０００４】一方、高分子重合体に本発明に用いるアルキルホスフィン酸化合物については、たとえば特開昭 60-181146 号に記載されているように、オレフィン樹脂組成物に添加して着色防止性、剛性ならびに低温における衝撃強度の向上に寄与することが記載されている。また、近年には、特開平 4-351669 号にオレフィン系の酸化防止剤効果としてフェノール系と併用することが記載されている。

【０００５】しかし、これらの発明は、高分子重合体の酸化防止および剛性特性の向上であり、脂肪酸金属塩との併用による帯電性、しかも半永久的特性の持続については記載されていない。

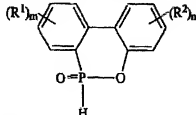
【０００６】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高温サイドにおいて高いトラップ電荷量を有し、長時間にわたり電

荷を安定に保持する耐熱性、着色性に優れたエレクトレット材料を提供するものである。

【0007】

【課題を解決しようとする手段】本発明は、高分子重合体、前記高分子重合体100重量部あたり0.01~10重量部のヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ前記



(I)

(式中、R¹及びR²は有機基又はハロゲン原子を示し、m及びnは0~4の整数を示し、mまたはnが2~4の整数の場合にR¹及びR²はそれぞれ同一またはことなってもよい。)

【0009】ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤、および前記ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤にアルキルホスフィン酸化合物とを添加することにより、帯電性および耐熱性、着色性が著しく向上するとともに長時間にわたりこれらの効果が持続された。

【0010】さらに、たとえば特開平4-42812では、種々酸化防止剤の効果が記載されているが、本発明ではさらに、高い温度雰囲気下でも耐着色性の効果およびシート作成時の成形性も著しく向上した。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に使用する高分子重合体は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイト、フッ素系樹脂、塩素系樹脂、ビニール樹脂および/またはブレンドされたもの等の可塑性のある樹脂を用いる。特にエレクトレット材料としては、ポリプロピレンが絶縁性の面からも好ましい。

【0012】上記高分子重合体の体積抵抗率は、1.0¹²Ωcm以上以上好ましくは、1.0¹⁴Ωcm以上である。これ以下であれば、帯電性の効果は小さく、逆に1.0¹⁴Ωcm以上であれば、効果はほぼ一定化する。

【0013】本発明に使用する酸化防止剤の一例として、ヒンダードアミンの場合、ポリ〔(4-(1,3,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)〕(2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒペリジル)イミノヘキサメチ

ヒンダードアミン系、含窒素ヒンダードフェノール系、金属塩ヒンダードフェノール系、フェノール系、ヒンダードフェノール系、フェノール系硫黄系耐熱性付与剤1重量部あたり0.01~10重量部の下記一般式(1)または(2)であらわされるアルキルホスフィン酸化合物とを配合した耐熱性エレクトレット材料である。

【0008】

【化3】

レン〔(2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒペリジル)イミノ〕(チバガイギー社商品名でキマソープ944LD)、コハク酸ジメチル-1-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルヒペリジン重縮合物(チバガイギー社商品名でヌズビン622LD)、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ヒペリジル)(チバガイギー社商品名でヌズビン144)などがある。

【0014】含窒素ヒンダードフェノールでは、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソヤニル酸(日本サイアミッド社商品名サイアノックス1790)あるいは、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソヤニル酸(チバガイギー社商品名でIR3114)などがある。

【0015】金属塩ヒンダードフェノールでは、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジツルモノ-エチル-ホスホネートのカルシウム(IR1425WL)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルモノ-エチル-ホスホネートのニッケル(チバガイギー社商品名でイルガスタープ2002)、あるいは、同上化合物のマグネシウム塩などがある。

【0016】フェノール系では、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ベンゼン(チバガイギー社商品名でIR1330)、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(チバガイギー社商品名でIR1010)などがある。

【0017】ヒンダードフェノール系では、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(スミライザーBHT)、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-

ーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート-2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3'-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアレート、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]-メタン(スミライザーBP-101)、3, 9-ビス-[2-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなどがある。

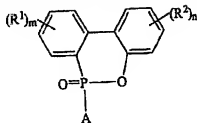
【0018】硫黄系安定剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート(DLTDP)、ジミリスチルチオジ

プロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート(DSTDP)、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカプトベンゾイミダゾールなどがある。

【0019】本発明は、高分子重合体100重量部に對して、これらの耐候付与剤から選ばれた少なくとも1種を配合し、0.01重量部以上10重量部以下、好ましくは0.01重量部以上8重量部以下配合し、さらにかつ下記一般式(1)であらわされるアルキルホスフィン酸化合物をこれらの耐候付与剤に対して0.01重量部以上10重量部以下、好ましくは0.01重量部以上8重量部以下配合して耐熱性を持たせるとともに着色性に優れかつ長期にわたり除塵効果を維持することができる。

【0020】

【化4】



(2)

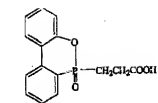
(式2)

(式中、 R^1 及び R^2 は有機基又はハロゲン原子を示し、 m 及び n は0~4の整数を示し、 m 又は n が2~4の整数の場合に R^1 及び R^2 はそれぞれ同一又は異なっているいてもよい。また、 A は R^1 及び R^2 と同一又は異なる有機基を示す。)

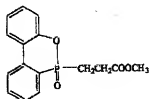
【0021】具体的なアルキルホスフィン酸化合物としては、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド(HCA)、6, 8-ジクロール-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、その他下記化学式(a)~(z)、(α)~(σ)などがあげられる。特に、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドはブリードアウトも少なく好ましい。添加量は、記載の範囲以下では効果が小さく、範囲以上であれば、効果はほぼ同程度であり、ブリードアウトの傾向となり好ましくない。

【0022】

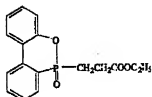
【化5】



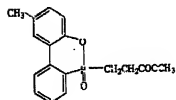
(a)



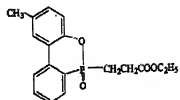
(b)



(c)



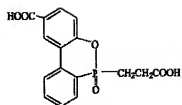
(d)



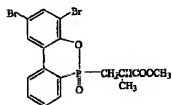
(e)

[0023]

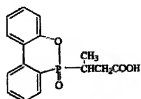
[化6]



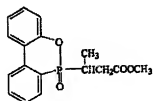
(f)



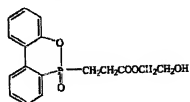
(g)



(h)



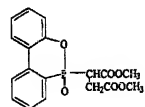
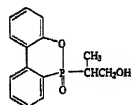
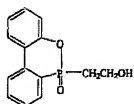
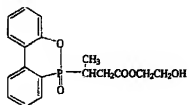
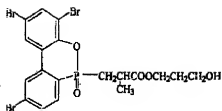
(i)



(j)

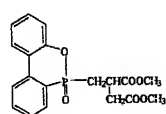
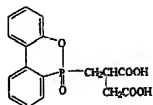
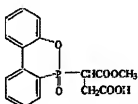
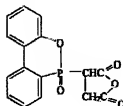
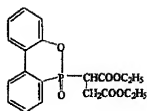
[0024]

[化7]



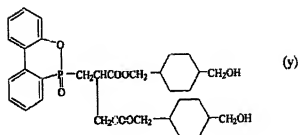
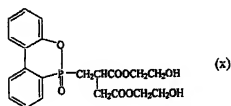
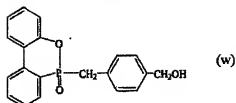
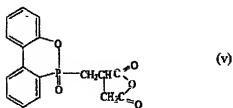
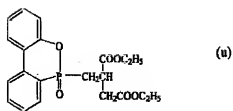
[0025]

【化8】



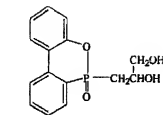
[0026]

【化9】

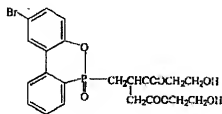


【0027】

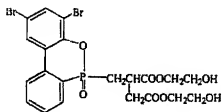
【化10】



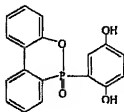
(z)



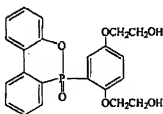
(a)



(b)



(γ)

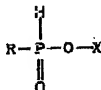


(d)

【0028】さらにアルキルホスフィン酸化合物としては、上記以外に【化11】で示される化合物も有効である。具体的には、フェニルホスフィン酸ナトリウム、フェニルホスフィン酸カリウム、フェニルホスフィン酸リチウム、フェニルホスフィン酸カルシウム、フェニルホスフィン酸マグネシウム等がある。

【0029】

【化11】



(3)

(式3)

(式中、Rは炭素数1以上22以下のアルキル基、フェニル基、ナフチル基およびアントラセン基を示し、Xは

金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンを示す。)

【0030】本発明のアルキルホスフィン酸化合物を添加することにより、高温サイドにおいて高いトラップ電荷量を有し、長時間にわたり電荷を安定に保持する耐熱性、着色性、剛性に優れる原因についての詳細な原因はまだわからないが、アルキルホスフィン酸化合物と、これら耐熱性付与剤とが何らかの相互作用を及ぼしあうものと推定される。

【0031】上記配合剤が添加された高分子重合体のエレクトレット性については、熱安定性に優れ、100℃以上における熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が 2.0×10^{-10} クーロン/cm²以上を示し、過酷な条件下で長時間使用されてもトラップ電荷量の低下はわずかである。

【0032】エレクトレット材料をろ過材として使用する場合、熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が 2.0×10^{-10} クーロン/cm²以上であるエレクトレット材料が望ましく、さらに 3.5×10^{-10} クーロン/cm²以上であれば望ましい。

【0033】上記配合剤が添加された高分子重合体のエレクトレット材料の耐候性は、従来のものに比べて、著しく改善され、紡糸時での着色もなく熱安定性に優れ、かつ長時間使用後の着色もほとんどない。さらに上記熱刺激脱分極電流からのトラップ電荷量が 3.5×10^{-10} クーロン/cm²以上も保持できる。

【0034】実施例により本発明のさらに詳細な説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0035】メルトブロー不織布は、所定の添加剤をポリプロピレン樹脂に溶解混合したものを、ルーダーより溶融押出ししてメルトブロー法により、目付け30g/m²、平均繊維径が2.0μm、厚み0.3mmになるようにメルトブロー紡糸して不織布を得た。

【0036】上記で得られた不織布への荷電法は、該不織布を半導体シートを敷いたアース板上に置き、アース板の上方1cmに設置した針電極(春日電機株式会社製 帯電電極)に+20Kvの直流高電圧を印加し、コロナ正イオンを発生させ10秒間エレクトレット化処理した。

【0037】粒子捕集効率の評価は粒子径0.3μmのDOP粒子を用い、図1に示し粒子捕集効率測定器により行った。エレクトレット不織布3はダクト内に設置され、流量計4をフィルター通風速度が5.3cm/秒になるようバルブ5でコントロールし、エレクトレット不織布の上流、下流のDOP粒子個数を粒子測定器7(株式会社RIION製 KC-14)で測定した。捕集係数は数1を用いて算出した。

【0038】(数1)

粒子捕集効率(%) = (1 - 下流側粒子個数 / 上流側粒

子図数)×100

【0039】粒子捕集効率が高いほど、エレクトレット不織布のエアフィルターとしての性能は優れている。

【0040】表面電荷密度は、該不織布をアース板上に
(数2) 表面電荷密度 (C/cm^2) = $\epsilon s \cdot \epsilon o \cdot V/t$ 【0042】ここで、 ϵs はエレクトレット不織布の比誘電率でほぼ1であり、 ϵo は真空の誘電率で $8.85 \times 10^{-14} F/cm$ 、 V は表面電位 (V)、 t は該不織布の厚み (cm) である。表面電荷密度の値はエレクトレット不織布の帯電量を意味し、この値が高いほど帯電量が高いことを示している。

【0043】着色は、使用後の状態を目視判定し、変化なしを◎、少々変化ありを○、変化ありを△、変色したものを×とした。

【0044】実施例1～7に具体的な添加剤と配合量を示し、またトラップ電荷量、着色、除塵効率について表1に示した。いずれの場合も、アルキルホスフィン酸化合物、脂肪酸金属塩を添加することにより、高温サイドにおいて高いトラップ電荷量を有し、長時間にわたり電荷を安定に保持する耐熱性、着色性に優れていることがわかる。このエレクトレット材料は製造後、6ヶ月経過した後もほとんど性能の変化はなかった。

【0045】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
配 剤	100	100	100
合 7444X77 酸化合物	0.01	—	0.01
物 HCA	0.1	0.1	—
IR425NL	0.2	0.2	0.2
7777 944 LD	—	—	—
IR 3114	—	—	—
OSDT	—	—	—
IR010	—	—	—
物 トラップ電荷量	9.6×10^{-10}	6.3×10^{-10}	5.3×10^{-10}
性 100℃以上での トラップ電荷量	9.5×10^{-10}	4.5×10^{-10}	2.8×10^{-10}
粒子捕集効率 %	98.1	86.5	81.6
着色	◎	○	○

【0046】

【表2】

置き、上方より表面電位計 (川口電気株式会社製 表面電位計 S-211 型) の検出アローブで該不織布の表面電位を測定し、数式1で算出した。

【0041】

	実施例2	比較例3	比較例4
配 剤	100	100	100
合 7444X77 酸化合物	0.05	—	0.05
物 HCA	0.1	0.1	—
IR425NL	0.4	0.4	0.4
7777 944 LD	—	—	—
IR 3114	—	—	—
OSDT	—	—	—
IR010	—	—	—
物 トラップ電荷量	9.5×10^{-10}	6.4×10^{-10}	5.3×10^{-10}
性 100℃以上での トラップ電荷量	9.4×10^{-10}	4.6×10^{-10}	2.9×10^{-10}
粒子捕集効率 %	91.1	83.5	84.4
着色	◎	○	○

【0047】

【表3】

	実施例 7	比較例 13	比較例 14	比較例 15
配合物	100	100	100	100
HCl	0.05	0.05	—	—
100℃以上の トラップ電荷量	2.0×10^{-10}	4.7×10^{-11}	5.7×10^{-11}	2.7×10^{-11}
100℃以上の トラップ電荷量	1.2×10^{-10}	4.6×10^{-11}	8.1×10^{-11}	≒ 0
粒子捕集効率 %	90.1	85.2	86.9	33.4
着色	○	△	△	×

【0052】

【発明の効果】アルキルホスフィン酸化合物を添加することにより、高温サイドにおいて高いトラップ電荷量を有し、長時間にわたり電荷を安定に保持する耐熱性、着色性に優れていることがわかる。耐熱性付与剤と何らかの相互作用が働くものと考えられた。

【図面の簡単な説明】

【図1】粒子捕集効率測定器の概略図である。

【図2】表面電位測定器の概略図である。

【符号の説明】

1 DOP粒子発生機

2 ダクト

3 エレクトレット不織布

4 流量計

5 バルブ

6 ブロワー

7 粒子計測器

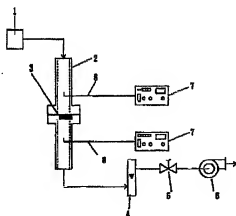
8 サンプリング管

9 表面電位計

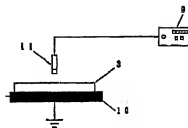
10 アース板

11 表面電位検出プローブ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

(参考)

B03C 3/28

B03C 3/28

C08K 5/13

C08K 5/13

5/16

5/16

5/5313

5/5313

D01F 1/10

D01F 1/10

Fターム(参考) 4C080 AA05 BB02 CC12 HH08 JJ06
KK08 LL02 LL10 MM12 MM17
MM18 MM19 NN22 QQ11
4D019 AA01 BA13 BB03 BC01 BC12
DA02
4D054 AA13 BC16
4J002 BB031 BB121 BC031 BD021
BD121 CF001 CG011 CL001
CN011 EC036 EU076 EU186
EU196 EV096 EV296 EV346
EW176 GD02 GD05
4L035 BB31 EE01 EE12 FF01 FF05
JJ16 JJ18 JJ19 JJ22 JJ25
KK05 KK08